

15. 11. 2004

PCT/EP2004/092269

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 22 DEC 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 48 251.2
Anmeldetag: 16. Oktober 2003
Anmelder/Inhaber: ROBERT BOSCH GMBH,
70469 Stuttgart/DE
Bezeichnung: Elektrolytisches Verfahren zum Phosphatieren von
Metalloberflächen und damit phosphatierte
Metallschicht
IPC: L 25 D 11/36

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Kahle

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Elektrolytisches Verfahren zum Phosphatisieren von Metalloberflächen und damit
10 phosphatierte Metallschicht

Die Erfindung betrifft allgemein ein elektrolytisches Verfahren zur Phosphatisierung von Metalloberflächen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Sie betrifft auch eine mit Hilfe dieses Verfahrens hergestellte phosphatierte Metallschicht.

Stand der Technik

Das Zinkphosphatisieren ist ein weit verbreitetes Verfahren zum Korrosionsschutz niedrig legierter Stähle. Hierbei werden in einer pH-gesteuerten Fällungsreaktion

20 Zinkphosphatkristalle (Hopeit) auf der Bauteiloberfläche abgeschieden. Um eine Phosphatschicht abscheiden zu können, muss das Löslichkeitsprodukt des Zinkphosphats überschritten werden. Dies geschieht durch einen Angriff (Anbeizen) auf das Grundmetall (z.B. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$). Die dabei frei gewordenen Elektronen dienen der Protonenreduktion. Der pH wird in Richtung neutral bis basisch verschoben und das Löslichkeitsprodukt überschritten. Es bilden sich dabei üblicherweise 2-3 μm starke Schichten aus, die einen Bedeckungsgrad von ca. 90 bis 95% aufweisen. Der Korrosionsschutz ist durch die entstehende dünne und poröse Schicht limitiert und wird daher üblicherweise mit anderen Beschichtungen, z.B. Korrosionsschutzöl oder KTL, kombiniert. Die Weiterentwicklungen zielen auf eine Erhöhung des Korrosionsschutzes unter Verzicht solcher zusätzlichen

25

30 Beschichtungen.

Ein Ansatz zur Erzielung dickerer Schichten ist der Einsatz von Elektrolysestrom. Durch die Elektrolysereaktion kommt es zu einer beeinflussbaren pH-Verschiebung und damit zur Regelung des Schichtenwachstums.

35

Die JP-A-85/211080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf

5 Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stroms. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt.

Ein ähnliches Verfahren offenbart die EP-A-0 171 790. Hierbei werden die Metalloberflächen 10 im Anschluß an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wäßrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlorionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

Aus der DE-41 11 186 A1 ist ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen durch behandeln im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Phosphatierlösungen, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt, bekannt. Dabei wird mit Phosphatierlösungen gearbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten: Zn²⁺-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l; PO₄³⁻-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l; NO₃⁻-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l; und Ni²⁺-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und/oder Co²⁺-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l. Der pH-Wert der Phosphatierlösungen liegt dabei im Bereich von 1,5 bis 4,5, und die Temperatur der Phosphatierlösungen liegt im Bereich von 10 bis 80°C. Die Stromdichte des Gleichstroms, mit dem die Werkstücke während des Phosphatierens kathodisch behandelt werden, beträgt zwischen 0,01 und 100 25 mA/cm².

Nachteilig an den konventionellen Phosphatierungsverfahren ist, dass sie auf niedriglegierte Stähle, sowie Zn und Al beschränkt sind, und dass die erzeugten Schichten aufgrund der Tatsache, dass sie aus Zinkphosphatkristallen bestehen, über keinen kathodischen 30 Korrosionsschutz verfügen. Außerdem ist in den meisten Fällen eine vorgeschaltete Aktivierung notwendig.

Vorteile der Erfindung

5 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass kompakte Schichten ausgebildet werden, deren Dicken nahezu beliebig einstellbar sind.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die erzeugten Schichten eine deutlich höhere
10 Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Weiterhin ist vorteilhaft, dass die Phosphatierung aktivierungsfrei erfolgen kann.

● Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den in den Unteransprüchen
genannten Maßnahmen.

So kann beispielsweise die Elektrolyse entweder potentiostatisch oder galvanostatisch oder
mit einem Gemisch von beiden Anteilen durchgeführt werden.

20 Kurze Beschreibung der Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der
nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die Fig. zeigt eine Prinzipskizze des
erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens.

25

Ausführungsbeispiele

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines elektrolytischen
Beschichtungsverfahrens zum Phosphatieren von Metalloberflächen, bei dem die Poren in der
30 Phosphatschicht durch metallisches Zink oder Zinklegierungen ausgefüllt sind. Bei dem
erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die elektrolytische Zink- oder
Zinklegierungsabscheidung simultan mit der Zinkphosphat-Kristallbildung im selben
Elektrolyten. Das erfindungsgemäße Verfahren kommt im Gegensatz zur herkömmlichen
Phosphatierung, bei der nach dem Reinigen bzw. Beizen das Werkstück in eine
35 Titanphosphatsuspension eingetaucht wurde (ca. 60 s bei pH ~ 9) ohne einen vorgeschalteten
Aktivierungsprozess aus. Die Schichtbildungsgeschwindigkeit ist mit ca. 3 bis 20 µm/min bei

5 Stromdichten von $j = -10$ bis -50 A/dm^2 außerordentlich schnell. Bei den bisher verwendeten konventionellen Verfahren wurde lediglich mit ca. $1 \mu\text{m/min}$ abgeschieden. Mit dem beschriebenen Verfahren können neben niedrig legierten Stählen auch rostfreie Stähle sowie andere edle und unedle Materialien, wie z.B. Al, Al-Legierungen, Cu, Cu-Legierungen, Ni, Ni-Legierungen, etc. direkt beschichtet werden. Bei stromlosen Verfahren kann dagegen nur 10 auf Materialien abgeschieden werden, die einen korrosiven Beizangriff erlauben, da es sonst nicht zur oben beschriebenen benötigten pH-Verschiebung kommen kann. Die Elektrolyse kann dabei sowohl potentiostatisch als auch galvanostatisch gesteuert werden, oder mit einem Gemisch aus beiden Anteilen durchgeführt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bilden sich kompakte Schichten, die sich dadurch auszeichnen, dass die Räume zwischen den Zinkphosphatkristallen durch ein Netzwerk aus metallisch abgeschiedenem Zink oder Zinklegierung aufgefüllt werden. Durch die gleichzeitige Ausbildung des elektrisch leitfähigen Zinks bzw. der Zinklegierung kann eine 20 durch Elektrolyse induzierte pH-Verschiebung erfolgen, d.h., die Elektronen werden von aussen zugeführt, und ein nahezu beliebiges Schichtdickenwachstum der Zink(Zinklegierung)/Zinkphosphatschicht durch Reduktion von H^+ an der Zinkoberfläche erreicht werden.

Die Fig. zeigt eine Prinzipskizze des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens. Dabei 25 wird in einer herkömmlichen Elektrolysezelle 10 mit einer Arbeitselektrode 11 aus dem entsprechenden Grundmetall und einer Gegenelektrode 12 durch den Elektrolyten 13 die Zink/Zinkphosphatschicht 14 auf dem Grundmetall 11 abgeschieden. Wie bereits angedeutet, stammen im Gegensatz zur Standardphosphatierung hier die zur pH-Verschiebung benötigten 30 Elektronen nicht aus der Eisenkorrosion aus den niedrig legierten Stählen (Beizangriff auf das Grundmetall), sondern aus einer externen Stromquelle 15. Dieser Schutzstrom sorgt unter anderem auch dafür, dass das Grundmetall 11 nicht angegriffen wird.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können geschlossene, d.h., weitgehend 35 unporöse Mischschichten (mit Metall, z.B. Zink, Zink/Nickel, verfüllte Phosphatschichten ohne frei liegendes Grundmetall) von ungefähr $3 \mu\text{m}$ bis ungefähr $500 \mu\text{m}$ praktisch unbegrenzt abgeschieden werden. Während eine konventionell erzeugte Schicht im

5 Salzsprühnebeltest eine Beständigkeit von ca. 5 Stunden bis zur Rotrostbildung aufweist, konnte mit einer 20-30 µm Zink/Zinkphosphat-Mischschicht eine Beständigkeit von größer 1000 Stunden im Salzsprühnebeltest erreicht werden. Schon nach einer Phosphatierzeit von 30 Sekunden liegt die Korrosionsbeständigkeit oberhalb von 420 Stunden.

10 Das Beschichtungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kann in allgemein gebräuchlichen Elektrolysezellen durchgeführt werden. Die Gegenelektrode kann dabei sowohl aus edlen Blechen wie Platin, Pt/Ti oder Gold bestehen, als auch aus unedleren Opferanoden wie z.B. Zn, Ni, Fe, welche für einen kontinuierlichen Nachtransport an Metallionen sorgen. Als Arbeitselektroden, auf denen die Schichten abgeschieden werden (Grundmetall) können rostfreie Stähle sowie Bronze, Cu, Cu-Legierungen, Ni, Ni-Legierungen, etc. verwendet werden. Bei dem Elektrolyt handelt es sich im Wesentlichen um einen Elektrolyten, wie er bei der außenstromlosen Phosphatierung Verwendung findet. Der Elektrolyt enthält dabei beispielsweise:

20 Zn^{2+} : 5-50 g/l
H₂PO₄⁻: 5-80 g/l

25 In diesem Zusammenhang ist es wichtig, dass ein sogenanntes Hochzinkbad verwendet wird, dessen Zinkgehalt über 5 g/l liegt, während in den normalerweise üblichen Niedrigzinkbädern der Zinkgehalt lediglich bei etwa 1 – 5 g/l liegt, wobei es zu keiner elementaren Zink- bzw. Zinklegierungsabscheidung zwischen den Phosphatkristallen kommt.

30 Zusätzlich kann der Elektrolyt Ionen von Elementen enthalten, die mit Zink eine Legierung bilden können, so dass bei der Abscheidung der Phosphatierungsschicht simultan eine Abscheidung von Zinklegierungen erfolgt. Denkbar ist auch die Zugabe von Nanopartikeln und organischen Molekülen. Weitere mögliche Badzusätze zur Modifizierung der Schichten sind Polyphosphate, Borate, organische Polyhydroxyverbindungen, Glycerophosphate und Fluoride. Bei den zusätzlichen Ionen kann es sich bspw. um Ionen eines zweiwertiges Metalls M handeln, wobei das weitere zweiwertige Metall M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ni, Fe, Co, Cu, Mn und dgl.

5 Die Reaktion kann mit oder ohne Zugabe eines Beschleunigers durchgeführt werden. Als Beschleuniger kommen bspw. Harnstoff, Nitrate, Nitrite, Chlorate, Bromate, Wasserstoffperoxid, Ozon, organische Nitrokörper, Peroxyverbindungen, Hydroxylamin oder Gemische davon in Frage. Vorteilhaft als Beschleuniger sind Nitrationen im Bereich von 0-20 g/l. Der pH-Wert des Bades liegt zwischen 1,5 und 4, vorzugsweise zwischen 2,5 und 3,5.

10 Durch Zugabe von Zn-, Ni-, Co-, Fe- oder Mn-Salzen können binäre, ternäre oder auch höhere Legierungen abgeschieden werden. Die Metallionen können dem Elektrolyten auch durch anodische Auflösung zugeführt werden.

Bzgl. der Elektrolysebedingungen kann der Elektrolyt während des Prozesses entweder ruhen oder aber auch bewegt werden. Die Stromdichten liegen bei $> -1 \text{ A/dm}^2$ und bewegen sich vorzugsweise im Bereich von ungefähr $j = -1$ bis ungefähr $j = -100 \text{ A/dm}^2$. Besonders bevorzugt sind Stromdichten im Bereich von -5 bis -50 A/dm^2 . Die Temperatur des Elektrolyten beträgt $> 40^\circ\text{C}$ und liegt bevorzugt im Bereich zwischen 40 und 80°C , besonders bevorzugt zwischen 60 und 70°C .

20 Wie bereits erwähnt, kann der Elektrolyseprozess sowohl potentiostatisch als auch galvanostatisch gesteuert werden, wobei entweder Gleichstrom oder gepulster Gleichstrom zur Anwendung gelangen kann. Durch Steuerung der lokalen Stromdichte, d.h., über Formgebung und/oder Stromblenden zwischen Anode und Werkstück kann die Schichtdickenverteilung geregelt werden. Auf diese Weise können auch geometrisch anspruchsvollere Teile beschichtet werden.

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Elektrolytisches Verfahren zur Phosphatierung von Metallschichten und damit phosphatierte Metallschicht

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Phosphatierung von Metallschichten durch elektrolytische Abscheidung aus sauren wässrigen Lösungen, die zumindest Zinkionen und Phosphationen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung von Gleichstrom, dadurch gekennzeichnet, dass simultan mit der Abscheidung der Phosphatierungsschicht eine elektrolytische Abscheidung von Zink im selben Elektrolyten stattfindet, wobei die Stromdichte größer als -5 A/dm^2 ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stromdichte im Bereich von -5 bis -50 A/dm^2 liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Bereich $> 40^\circ\text{C}$ beträgt und vorzugsweise zwischen 40 und 80°C , insbesondere zwischen 60 und 70°C liegt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt Zinkionen im Bereich von $> 5 \text{ g/l}$, insbesondere im Bereich von $5-50 \text{ g/l}$, und Phosphationen im Bereich $> 10 \text{ g/l}$, insbesondere im Bereich von $10-80 \text{ g/l}$ enthält.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die sauren wässrigen Lösungen zusätzlich Ionen von Elementen enthalten, die mit Zink eine Legierung bilden können, so dass bei der Abscheidung der Phosphatierungsschicht simultan eine Abscheidung von Zink und/oder Zinklegierungen erfolgt.

35

5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Ionen Nanopartikel oder organische Moleküle eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den zusätzlichen Ionen um Ionen eines zweiwertiges Metalls M handelt.

10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere zweiwertige Metall M ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ni, Fe, Co, Cu, Mn und dgl.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschichten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus rostfreiem Stahl, Bronze, Al, Al-Legierungen, Cu, Cu-Legierungen, Ni, Ni-Legierungen, etc.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Elektrolyten zwischen ungefähr 1,5 und ungefähr 4, bevorzugt zwischen ungefähr 2,5 und ungefähr 3,5 liegt.

20 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Elektrolyten ein Beschleuniger zugegeben wird.

20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschleuniger ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Nitrate, Nitrite, Chlorate, Bromate, Wasserstoffperoxid, Ozon, organische Nitrokörper, Peroxyverbindungen, Hydroxylamin oder Gemischen davon.

30 13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallionen des zweiwertigen Metalls M durch anodische Auflösung des Elektrolyten zugeführt werden.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Elektrolyten zusätzlich Zn-, Ni-, Co- und/oder Mn-Salze zugegeben werden.

5 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der
Elektrolyt die folgende Zusammensetzung aufweist:

10

- Zn^{2+} 5-40 g/l;
- M^{2+} 0,5-10 g/l;
- $H_2PO_4^-$ 10-40 g/l; und
- NO_3^- 1-10 g/l

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Elektrolyse entweder potentiostatisch oder galvanostatisch oder mit einem Gemisch von
beiden Anteilen durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Schichtdickenverteilung auf den Metallschichten durch die lokale Stromdichte geregelt wird.

20 18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der
Gleichstrom gepulst ist.

19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Schichtbildungsgeschwindigkeit im Bereich von ungefähr 3 bis ungefähr 20 $\mu\text{m}/\text{Minute}$ liegt.

20. Metallschicht mit einer darauf abgeschiedenen porösen Zinkphosphatschicht, dadurch
gekennzeichnet, dass die Poren der Zinkphosphatschicht mit metallischem Zink und/oder
Zinklegierung gefüllt sind.

5 ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

Elektrolytisches Verfahren zur Phosphatierung von Metallschichten und damit phosphatierte Metallschicht

10

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Phosphatierung von Metallschichten durch elektrolytische Abscheidung aus sauren wässrigen Lösungen, die zumindest Zinkionen und Phosphationen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung von Gleichstrom dargestellt. Simultan mit der Abscheidung der Phosphatierungsschicht findet eine elektrolytische Abscheidung von Zink im selben Elektrolyten statt. Die Stromdichte liegt dabei im Bereich von $> A/dm^2$.

20 Fig.

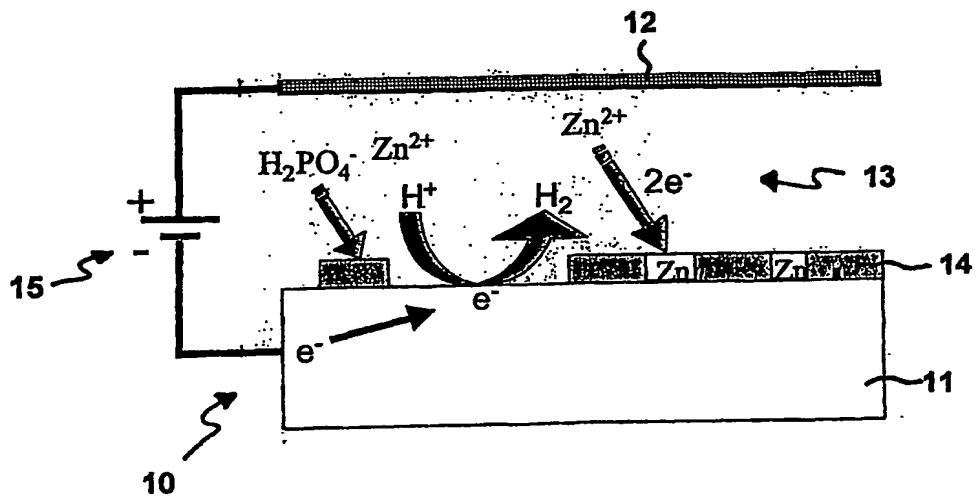


FIG.